

## ALKALI-PROOF GLASS COMPOSITION FOR FIBER

Patent Number: JP55162444  
Publication date: 1980-12-17  
Inventor(s): KUME MAKOTO  
Applicant(s): NIPPON SHEET GLASS CO LTD  
Requested Patent:  JP55162444  
Application Number: JP19790067062 19790530  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C03C13/00; C03C3/04  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To provide the title glass consisting of a specified amount each of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaO, BaO, SrO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cabable of undergoing stable spinning work, having superior durability, and suitable for use as a cement reinforcing material.

**CONSTITUTION:** The glass consists of SiO<sub>2</sub> 51-61% (especially 53-58%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <4% (<2%), ZrO<sub>2</sub> 10 (12)-less than 18%, CaO 1.5 (2)-8%, BaO 4-24% (5- 22%), SrO<10% (<5%), Na<sub>2</sub>O 3-16% (4-12%), K<sub>2</sub>O<5% (<3%) and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><3% (<2%), satisfying (CaO+SrO+BaO)=10-30wt% and BaO/(CaO+ SrO+BaO)=0.2-0.8 by mol.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

CLIPPEDIMAGE= JP355162444A

PAT-NO: JP355162444A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55162444 A

TITLE: ALKALI-PROOF GLASS COMPOSITION FOR FIBER

PUBN-DATE: December 17, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUME, MAKOTO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON SHEET GLASS CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP54067062

APPL-DATE: May 30, 1979

INT-CL (IPC): C03C013/00;C03C003/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the title glass consisting of a specified amount each of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$ , capable of undergoing stable spinning work, having superior durability, and suitable for use as a cement reinforcing material.

CONSTITUTION: The glass consists of  $\text{SiO}_2$  51~61% (especially 53~58%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3~4% (<2%),  $\text{ZrO}_2$  10~less than 18%,  $\text{CaO}$  1.5~8%,  $\text{BaO}$  4~24% (5~22%),  $\text{SrO}$  10% (<5%),  $\text{Na}_2\text{O}$  3~16% (4~12%),  $\text{K}_2\text{O}$  2~5% (<3%) and  $\text{B}_2\text{O}_3$  3~3% (<2%), satisfying  $(\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) = 10\sim 30\text{wt\%}$  and

BaO/ (CaO+ SrO+BaO)=0.2~0.8 by mol.

COPYRIGHT: (C) 1980, JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP)  
⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭55-162444

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 03 C 13/00  
3/04

識別記号

府内整理番号  
6602-4G  
6674-4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月17日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 繊維用耐アルカリ性ガラス組成物

⑮ 特願 昭54-67062  
⑯ 出願 昭54(1979)5月30日  
⑰ 発明者 久米真

芦屋市朝日ヶ丘町1-27-310

⑮ 出願人 日本板硝子株式会社  
大阪市東区道修町4丁目8番地  
⑯ 代理人 弁理士 大野精市

明細書

1. 発明の名称

繊維用耐アルカリ性ガラス組成物

2. 特許請求の範囲

- 重量百分率で、 $SiO_2$  51~61%,  $Al_2O_3$  0~4%,  $ZrO_2$  10%以上で18%未満,  $CaO$  1.5~8%,  $BaO$  4~24%,  $SrO$  0~10%,  $Na_2O$  3~16%,  $K_2O$  0~5%,  $B_2O_3$  0~3%からなる繊維用耐アルカリ性ガラス組成物。
- 重量百分率で、 $SiO_2$  51~61%,  $Al_2O_3$  0~4%,  $ZrO_2$  10%以上で18%未満,  $CaO$  2~8%,  $BaO$  5~22%,  $SrO$  0~10%,  $Na_2O$  4~12%,  $K_2O$  0~5%,  $B_2O_3$  0~3%からなる特許請求の範囲第1項記載の耐アルカリ性ガラス組成物。
- 重量百分率で、 $SiO_2$  53~58%,  $Al_2O_3$  0~2%,  $ZrO_2$  12%以上で18%未満,  $CaO$  2~8%,  $BaO$  5~22%,  $SrO$  0~5%,  $Na_2O$  4~12%,  $K_2O$  0~3%,  $B_2O_3$  0~2%, からなる特許請求の範囲第1項記載の耐アルカリ性ガラス組成物。

なる特許請求の範囲第1項記載の耐アルカリ性ガラス組成物。

4.  $CaO$  と  $SrO$  と  $BaO$  の合計が 10~30 重量%であり、モル比で表して、 $BaO/(CaO + SrO + BaO)$  が 0.2~0.8 である特許請求の範囲第1~3項記載の耐アルカリ性ガラス組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、特にセメントの補強材として用いられる新規な耐アルカリ性ガラス繊維に関するもの。

近年、セメント製品用補強材のための耐アルカリ性ガラス繊維があいついで開発され、すでに実用に供せられるにいたっている。

このような耐アルカリ性ガラス繊維によって補強されたセメント製品は、他のセメント製品、例えば石綿スレート等と比較して、初期使用時における衝撃および曲げ強度において優れているが、繊維の耐アルカリ性が未だ充分でない状態にある。このため、上記ガラス繊維の表面にプラスチックないしは耐アルカリ性物質をコーティングすること

とが試みられたが、その効果は永続せかつ製品価格を上昇させる欠点を有している。

従来、一般的には、ガラス成分中の $ZrO_2$ 含有量を増加させることによって、ガラスの耐アルカリ性が向上することが知られている。

ところが、 $ZrO_2$ 含有量を増加させて行くと、ガラスの失透ないしは液相温度が急激に上昇して、非常に失透しやすくなり、そのため紡糸操作が困難となるばかりでなく、紡糸したガラス繊維中に結晶粒子が生成し、その結果、上記繊維の強度も低下する等の種々の欠点が生じることが知られている。

本発明は、上述の如き不都合を排除し、安定した紡糸作業を可能ならしめると同時に、従来よりも耐久性において優れた耐アルカリ性ガラス組成物を提供することを目的とする。

すなわち、本発明に合致する耐アルカリ性ガラス組成物は、重量百分率で、 $SiO_2$  51~61%， $Al_2O_3$  0~4%， $ZrO_2$  10%以上で18%未満、 $CaO$  2~8%， $BaO$  5~22%， $SrO$  0~10%， $Na_2O$  4~12%， $K_2O$  0~5%， $B_2O_3$  0~3%からなる。

(3)

が1350°Cを越え、白金合金からなるブッシングの寿命を著しく短縮することになり好ましくない。 $SiO_2$ のより好ましい範囲は53~58%である。 $Al_2O_3$ は、通常は、ガラス原料である珪砂あるいはジルコン・サンド中に不純物として含まれているため、若干量は不可避的にガラス中に含まれるが、4%を越えるとガラスの失透傾向が強くなるため不都合である。従って $Al_2O_3$ の範囲は0~4%，好ましくは0~2%である。 $ZrO_2$ はガラスの耐アルカリ性の改善に役立つがこの量が10%未満では、耐アルカリ性が低下しまだ18%またはそれを越えると、ガラスの失透傾向が強くなるため不都合である。好ましい $ZrO_2$ の範囲は12%以上で18%未満である。 $BaO$ および $CaO$ はガラスの失透傾向を抑制すると共にガラスの耐アルカリ性は著しく改善されるが、 $CaO$ が1.5%未満または $BaO$ が4%未満では、耐アルカリ性が低下し、 $CaO$ が8%を越えるかまたは $BaO$ が24%を越えるとガラスがその内部の結晶粒生成により乳白化しやすくなつて、得られるガラス繊

特開昭55-162444(2)  
~10%， $Na_2O$  3~16%， $K_2O$  0~5%， $B_2O_3$  0~3%からなる。

そして好ましいガラス組成物は、重量百分率で、 $SiO_2$  51~61%， $Al_2O_3$  0~4%， $ZrO_2$  10%以上で18%未満、 $CaO$  2~8%， $BaO$  5~22%， $SrO$  0~10%， $Na_2O$  4~12%， $K_2O$  0~5%， $B_2O_3$  0~3%からなる。

本発明の更に好ましいガラス組成物は、重量百分率で $SiO_2$  53~58%， $Al_2O_3$  0~2%， $ZrO_2$  12%以上で18%未満、 $CaO$  2~8%， $BaO$  5~22%， $SrO$  0~5%， $Na_2O$  4~12%， $K_2O$  0~3%， $B_2O_3$  0~2%からなる。本発明の更に好ましい組成物は、 $CaO$ と $SrO$ と $BaO$ の合計が10~30重量%であり、モル比で表して、 $BaO$ /( $CaO+SrO+BaO$ )が0.2~0.8である。

以下、各成分を上記のように限定した理由および効果について詳述する。 $SiO_2$ は51%より少なければ、ガラスの失透傾向が強くなり紡糸が困難となり、また61%より多くなれば紡糸温度(通常、ガラスの粘度が1000ボアズ附近となる温度)

(4)

繊が切れやすくなる。従って、 $CaO$ は1.5~8.0重量%の範囲内に、 $BaO$ は4~24重量%の範囲になければならない。好ましい範囲は、 $CaO$  2~8重量%， $BaO$  5~22重量%である。 $SrO$ は必ずしも必要ではないが、0~10%の範囲で含んでいてもよい。 $SrO$ が10%を越えると結晶化しやすくなつてガラス繊維の強度が低下するので好ましくない。 $SrO$ の好ましい範囲は、0~5%である。また、 $CaO$ と $SrO$ と $BaO$ の合計についても、これがあまり小さいとガラスの耐アルカリ性が低下し、またあまり大きいとガラスが乳白化しやすくなつて好ましくない。従って、 $CaO$ と $SrO$ と $BaO$ の合計量は10~30重量%であることが好ましい。またモル比で $BaO$ /( $CaO+SrO+BaO$ )の値が小さすぎてもあるいは大き過ぎてもガラスの失透傾向が強くなりかつ耐アルカリ性が低下するので、この値は0.2~0.8の範囲内にあることが好ましい。次に $Na_2O$ 成分は、ガラスの溶解性の改善に役立つが、その量が3%未満ではガラスの溶融が困難となりかつ失透傾向も強く

(5)

-256-

(6)

とが試みられたが、その効果は永続せずかつ製品価格を上昇させる欠点を有している。

従来、一般的には、ガラス成分中の $ZrO_2$ 含有量を増加させることによって、ガラスの耐アルカリ性が向上することが知られている。

ところが、 $ZrO_2$ 含有量を増加させて行くと、ガラスの失透ないしは液相温度が急激に上昇して、非常に失透しやすくなり、そのため紡糸操作が困難となるばかりでなく、紡糸したガラス繊維中に結晶粒子が生成し、その結果、上記繊維の強度も低下する等の種々の欠点が生じることが知られている。

本発明は、上述の如き不都合を排除し、安定した紡糸作業を可能ならしめると同時に、従来よりも耐久性において優れた耐アルカリ性ガラス組成物を提供することを目的とする。

すなわち、本発明に合致する耐アルカリ性ガラス組成物は、重量百分率で、 $SiO_2$  51～61%， $Al_2O_3$  0～4%， $ZrO_2$  10%以上で18%未満、 $CaO$  2～8%， $BaO$  5～22%， $SrO$  0～10%， $Na_2O$  4～12%， $K_2O$  0～5%， $B_2O_3$  0～3%からなる。

(3)

が1350°Cを越え、白金合金からなるブッシングの寿命を著しく短縮することになり好ましくない。 $SiO_2$ のより好ましい範囲は53～58%である。 $Al_2O_3$ は、通常は、ガラス原料である珪砂あるいはジルコン・サンド中に不純物として含まれているため、若干量は不可避的にガラス中に含まれるが、4%を越えるとガラスの失透傾向が強くなるため不都合である。従って $Al_2O_3$ の範囲は0～4%，好ましくは0～2%である。~~ZrO<sub>2</sub>~~はガラスの耐アルカリ性の改善に役立つがこの量が10%未満では、耐アルカリ性が低下します18%またはそれを越えると、ガラスの失透傾向が強くなるため不都合である。好ましい $ZrO_2$ の範囲は12%以上で18%未満である。 $BaO$ および $CaO$ はガラスの失透傾向を抑制すると共にガラスの耐アルカリ性は著しく改善されるが、 $CaO$ が1.5%未満または $BaO$ が4%未満では、耐アルカリ性が低下し、 $CaO$ が8%を越えるかまたは $BaO$ が24%を越えるとガラスがその内部の結晶粒生成により乳白化しやすくなつて、得られるガラス繊

特開昭55-162444(2)  
～10%， $Na_2O$  3～16%， $K_2O$  0～5%， $B_2O_3$  0～3%からなる。

そして好ましいガラス組成物は、重量百分率で、 $SiO_2$  51～61%， $Al_2O_3$  0～4%， $ZrO_2$  10%以上で18%未満、 $CaO$  2～8%， $BaO$  5～22%， $SrO$  0～10%， $Na_2O$  4～12%， $K_2O$  0～5%， $B_2O_3$  0～3%からなる。

本発明の更に好ましいガラス組成物は、重量百分率で $SiO_2$  53～58%， $Al_2O_3$  0～2%， $ZrO_2$  12%以上で18%未満、 $CaO$  2～8%， $BaO$  5～22%， $SrO$  0～5%， $Na_2O$  4～12%， $K_2O$  0～3%， $B_2O_3$  0～2%からなる。本発明の更に好ましい組成物は、 $CaO$ と $SrO$ と $BaO$ の合計が10～30重量%であり、モル比で表して、 $BaO$ /( $CaO+SrO+BaO$ )が0.2～0.8である。

以下、各成分を上記のように限定した理由および効果について詳述する。 $SiO_2$ は51%より少なければ、ガラスの失透傾向が強くなり紡糸が困難となり、また61%より多くなれば紡糸温度(通常、ガラスの粘度が1000ボアズ附近となる温度)

(4)

繊が切れやすくなる。従って、 $CaO$ は1.5～8.0重量%の範囲内に、 $BaO$ は4～24重量%の範囲になければならない。好ましい範囲は、 $CaO$  2～8重量%， $BaO$  5～22重量%である。 $SrO$ は必ずしも必要ではないが、0～10%の範囲で含んでいてもよい。 $SrO$ が10%を越えると結晶化しやすくなつてガラス繊維の強度が低下するので好ましくない。 $SrO$ の好ましい範囲は、0～5%である。また、 $CaO$ と $SrO$ と $BaO$ の合計についても、これがあまり小ないとガラスの耐アルカリ性が低下し、またあまり大きいとガラスが乳白化しやすくなつて好ましくない。従って、 $CaO$ と $SrO$ と $BaO$ の合計量は10～30重量%であることが好ましい。またモル比で $BaO$ /( $CaO+SrO+BaO$ )の値が小さすぎてもあるいは大き過ぎてもガラスの失透傾向が強くなりかつ耐アルカリ性が低下するので、この値は0.2～0.8の範囲内にあることが好ましい。次に $Na_2O$ 成分は、ガラスの溶解性の改善に役立つが、その量が3%未満ではガラスの溶融が困難となりかつ失透傾向も強く

(5)

-256-

(6)

なる。また 16% を越えると耐アルカリ性が低下する。Na<sub>2</sub>O の好ましい範囲は 4~12 重量% である。K<sub>2</sub>O 成分は 5% を越えると、耐アルカリ性の低下および失透傾向の増大を生じるので K<sub>2</sub>O の範囲は 0~5%、好ましくは 0~3% である。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 3% を越えると、耐アルカリ性の低下ならびに失透傾向の増大を生じるので、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の範囲は 0~3%、好ましくは 0~2% である。

本発明によるガラス組成物の主成分の他に、他の成分を合計で 3 重量% までの量で添加しても、そのガラスからのガラス繊維の耐アルカリ性においても何ら害はない。

かかる成分としては、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, MnO, ZnO, MgO, SnO<sub>2</sub> などがある。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はガラスの溶融性を改善するけれども、あまり多すぎるとガラスの耐アルカリ性および失透性が劣化するので 0~2 重量% の範囲で用いられる。MnO, MgO, Li<sub>2</sub>O, SnO<sub>2</sub>, ZnO および TiO<sub>2</sub> は、あまり多すぎるとガラスの乳白化傾向が大となって好ましくないので、何れも 0~2 重量% の範囲内で

(7)

示したものであり、この割合が小さいほど耐アルカリ性が良いことを示す。更に若干の試料について、直径が 13~15 ミクロンのガラス繊維を、50 本集束したストランドについて、セメント中における引張強度の劣化を測定した。すなわち、上記ストランドを通常のボルトランドセメントのモルタル中に置き、室温で 1 日間気温養成したものを、60°C の水中に一定期間保持した後、取り出して引張強度を測定した。図にこの結果を示す。図の横軸は保時期間 (日) の対数であり、縦軸はストランドの引張強度 (kg/mm<sup>2</sup>) である。図の記号 A は、表における試料番号 1 に対応するものであり、現在市販されている耐アルカリ性ガラス繊維の代表的な例である。また図の記号 B は表における試料番号 2 に対応するもので本発明に含まれる組成を有するガラス繊維である。これらのガラス繊維 A および B の、セメント中に入れられる以前の引張強度は、それも 1/20~1/40 kg/mm<sup>2</sup> である。

図で認められるように、本発明に合致するガラス

用いられる。

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はあまり多いとガラスの溶解性および耐アルカリ性の劣化を生じるので 0~3 重量% の範囲内で用いられる。SO<sub>3</sub> はガラスの溶解性を改善するために 0~0.5 重量% の範囲内で用いられることがある。

本発明のガラス組成物は、通常の不純物およびガラスの滑溜化を助長するための添加剤等を合計で 1 重量% まで含有することができる。これらの不純物、添加剤の例として、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO, BeO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoO, CuO があげられる。

以下において、本発明の実施例を述べる。

表に試料番号 2~10 として本発明に含まれるガラス組成および試料番号 1 として比較のために示す本発明に含まれないガラス組成を、重量百分率で示した。表における耐アルカリ性の測定は 100~140 メッシュの試料のガラス粉末 3 g を 90% の規定 NaOH 液 / 50 ml 中に入れて、1.5 時間保持した時のガラス粉末の重量減少割合(%) を

(8)

組成を有するガラス繊維は、従来の耐アルカリ性ガラス繊維と比較して、著しく強度劣化の程度が小さい。例えば、引張強度が 70 kg/mm<sup>2</sup> となる期間は、A では 3 日であり、B では 21 日である。すなわち、本発明に合致したガラス組成を有するガラス繊維は従来の耐アルカリ性ガラス繊維の 7 倍の耐久性を有しているといえる。

次に、ガラスの重要な特性である紡糸温度(TW) および失透温度(TL) について説明する。紡糸温度(TW) は、従来より知られているように、溶融ガラス素地を白金ないしは白金合金等より成るブッシングより引き出す時の温度であって、この時のガラスの粘度は約 1000 ポアズに相当する。上記紡糸温度(TW) は、上記ブッシングの使用寿命の点から、ほぼ 1350°C を越えないことが必要である。また溶融状態のガラス素地を徐々に冷却して行くと、上記失透温度(TL) で結晶が析出する。紡糸温度と失透温度の差、すなわち TW-TL の値が大きい程、作業性が良くなり、所謂「切れ」の恐れが少なくなる。TW-TL は 60°C

(9)

(10)

以上であれば、作業中に結晶化あるいは異物が発生しない。

表に示す例 2 ないし 10 は本発明に合致したガラス組成である。表より、本発明のガラス組成物の紡糸温度は何れも  $1350^{\circ}\text{C}$  以下であり、 $T_W - T_L$  は  $60^{\circ}\text{C}$  以上である。

以上のように、本発明によって工業的に可能な範囲で繊維化可能であり、かつ極めて耐アルカリ性の優れた耐アルカリ性ガラスを製造することができる。

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ガラス組成	SiO <sub>2</sub> 62.4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.7 ZrO <sub>2</sub> 16.8 CaO 5.5 BaO 0 Na <sub>2</sub> O 14.6 K <sub>2</sub> O 0 SrO 0	64.3 0.6 17.2 4.3 11.6 10.3 0 0	55.9 0.5 17.0 4.9 18.3 10.7 0 0	54.0 0.4 17.7 6.5 7.6 10.7 0 0	57.1 0.4 16.4 1.7 18.8 9.8 0 0	52.9 0.4 12.4 4.2 11.6 10.7 0 0	60.7 0.5 10.1 7.5 20.5 3.4 0 0	58.0 0.6 17.5 4.3 5.9 10.7 0 0	57.0 0.4 15.4 4.5 1.23 1.23 0 0	56.2 0.4 15.4 4.5 1.23 1.23 0 0
(重量百分率)	BaO/(CaO+SrO) (モル比)	0	0.5	0.5	0.3	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5
紡糸温度( $T_W$ )	1305	1303	1285	1280	1290	1334	1345	1322	1320	1330
失透温度( $T_L$ )	1200	1202	1220	1220	1230	140	1250	1220	1200	1210
$T_W - T_L$	105	101	60	60	60	194	95	122	120	120
耐アルカリ性 (重量減%)	0.23	0.17	0.14	0.17	0.18	0.20	0.21	0.16	0.17	0.18

#### 4. 図面の簡単な説明

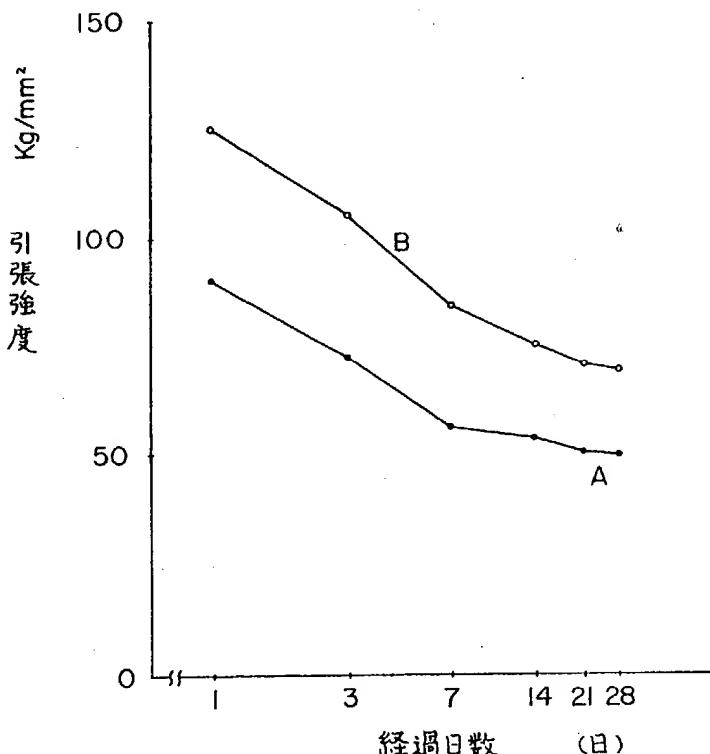
図面は、 $60^{\circ}\text{C}$  の水中で保持したセメント中における本発明の 1 実施例および比較例のガラス繊維の引張強度の耐久性を示すグラフである。横軸は経過時間 (日) の対数であり、縦軸はガラス

(11)

(12)

繊維の引張強度 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) である。

特許出願人 日本板硝子株式会社  
代理人 弁理士 大野精市



(13)